ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 56, № 7/2 ФИЗИКА 2013

УДК 541.126.011.2; 124.16+541.126.2

А.Г. КНЯЗЕВА, В.Е. ЗАРКО***

НАГРЕВ КРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ СМЕСИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОРОТКИМ ИМПУЛЬСОМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ[1]

Численно исследуется модель нагрева двухкомпонентной смеси лазерным излучением. Учитывается поглощение излучения в объеме, плавление смеси, различная скорость разложения компонентов. Рассчитываются динамика изменения температуры, степени превращения и доли жидкой фазы. Анализируется в первом приближении роль давления в зоне прогрева в динамике процесса разложения.

Ключевые слова*: энергетический материал, плавление, разложение, лазерное излучение, численное исследование.*

Введение

В последние годы наблюдается значительный интерес к исследованию инициирования энергетических материалов (ЭМ) лазерным импульсом. С одной стороны, это обусловлено практическими нуждами в связи с разработкой светодетонаторов, обладающих высокой помехозащищенностью. Вместе с тем остаются нерешенными вопросы создания механизмов зажигания ЭМ интенсивными импульсами излучения [1–7]. При действии таких импульсов реализуются крайне малые времена инициирования, и механизм процесса определяется как особенностями воздействия концентрированных потоков лучистой энергии на вещество, так и структурными, теплофизическими и кинетическими свойствами вещества. В работах теоретического характера, как правило, изучаются характеристики стадии зажигания в зависимости от параметров излучения и свойств материалов.

Целью настоящей работы является разработка модели нагрева и разложения двухкомпонентного ЭМ, предварительный численный анализ влияния плавления и давления в реакционной зоне на процесс нагрева ЭМ коротким лазерным импульсом.

Постановка задачи

Рассмотрим образец, составленный из разных материалов (рис. 1). В центре полого диска *2* размещен слой ЭМ. Слой *3* выполняет функцию подложки, через слой *1* проникает лазерное излучение. Полагаем, что радиус луча много меньше радиуса слоя ЭМ:

$$a << R\,. \qquad (1)$$

В результате быстрого нагрева в образце формируются волны механических возмущений, которые покидают образец за время порядка $t_M \approx H / C_L$, где H – толщина всего образца, C_L – скорость звука. При условии, что время действия импульса лазерного излучения $t_{\text{imp}} >> t_M$ и характерное время инициирования реакции $t_i > t_{\text{imp}}$, можем в первом приближении не анализировать динамические процессы. Это позволяет разделить задачу на две – собственно задачу об инициировании химических реакций и задачу об оценке механических напряжений в области воздействия.

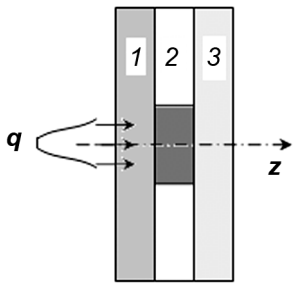


Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи

Для нахождения температуры и концентраций продуктов реакции требуется в общем случае решить двумерную сопряженную (с границами раздела) задачу теплопроводности с химическими источниками в энергетическом материале. Но, учитывая, что область прогрева концентрированным источником много меньше размеров слоя ЭМ, а теплопроводность ЭМ достаточно низкая, будем считать боковые поверхности навески теплоизолированными (далее будет видно, что это предположение оправдано).

Стеклянная пластина выполняет, по крайней мере, две функции: препятствует выходу газообразных продуктов разложения и отнимает часть тепла из зоны прогрева. Первое позволяет не анализировать испарение и процессы в газовой фазе. Второе можно учесть приближенно, учитывая

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-03-13502.

результаты [8]: при нагреве поверхности потоком тепла потери тепла теплопроводностью в окружающую среду эквивалентны уменьшению потока в $(1+K_\varepsilon)$ раз, где $K_\varepsilon = \sqrt{c_1\rho_1\lambda_1 / (c_2\rho_2\lambda_2)}$ – коэффициент тепловой активности. В случае полупрозрачного вещества *2* на основе аналитического решения сопряженной задачи теплопроводности можно установить, при каком условии такое приближение корректно.

Энергетический материал представляет собой бинарный раствор эвтектического типа; для описания плавления используем идеи теории двухфазной зоны [9], в соответствии с которой в области температур от солидуса до ликвидуса идет постепенное накопление жидкой фазы. Реакции разложения начинаются только в жидкой фазе. Плотность, температуры ликвидуса и солидуса, тепловыделение в реакциях зависят от процентного содержания компонентов, разложение каждого из которых опишем суммарными реакциями. Скорости реакций зависят от температуры по закону Аррениуса.

С учетом сказанного математическая модель принимает вид

$$c_{\text{eff}}\rho_{\text{eff}}\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda\left[\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right)\right] + W_{ch} + W_{\text{ext}},$$

$$\frac{d\eta_1}{dt} = k_1\varphi_1(\eta_1)\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)\eta_L,$$

$$\frac{d\eta_2}{dt} = k_2\varphi_2(\eta_2)\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)\eta_L,$$

$$-\lambda\frac{\partial T}{\partial z} = 0,\ z = L; \quad \lambda\frac{\partial T}{\partial r} = 0,\ r = 0,\ r = R,$$

$$t = 0:\ T = T_0;\ \eta_1 = 0;\ \eta_2 = 0;\ \eta_L = 0,$$

где T – температура; t – время; r, z – координаты цилиндрической системы координат; η_1 и η_2 – степень разложения для 1-го и 2-го компонентов; $c_{\text{eff}}, \rho_{\text{eff}}, \lambda$ – эффективные теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности;

$$c_{\text{eff}}\rho_{\text{eff}} = \begin{cases} (c\rho)_s, & T \le T_s, \\ c\rho + Q_{\text{ph}}\rho_s\dfrac{\partial\eta_L}{\partial T}, & T_s < T < T_L, \\ (c\rho)_L, & T \ge T_L, \end{cases}$$

R – универсальная газовая постоянная; E_1, E_2 и k_1, k_2 – энергии активации и предэкспоненты реакций разложения; φ_1, φ_2 – кинетические функции;

$$W_{ch} = W_1\xi + W_2(1-\xi);$$

$$W_1 = Q_1\frac{d\eta_1}{dt}; \quad W_2 = Q_2\frac{d\eta_2}{dt};$$

Q_1, Q_2 – тепловые эффекты реакций; η_L – доля жидкой фазы:

$$\eta_L = 1 - \left(\frac{T_L - T}{T_L - T_s}\right)^n, \quad T \in [T_s, T_L];$$

производная $\dfrac{\partial\eta_L}{\partial T}$ – отражает кинетику накопления жидкой фазы в процессе плавления; T_s и T_L – температуры солидуса и ликвидуса, зависящие от состава исходного раствора ξ. Эти зависимости следуют из диаграмм состояния.

Источник тепла вследствие внешнего нагрева запишем в виде

$$W_{\text{ext}} = (1-f)q_0 \exp\left(-\left(\frac{r}{a}\right)^2 - \sigma z\right) F(t),$$

где σ – показатель поглощения; f – коэффициент отражения; q_0 – максимальная плотность мощности лазерного излучения; функция $F(t)$ отражает характер изменения импульса во времени.

Результаты расчета процесса нагрева ЭМ

Задача решается численно с использованием неявной разностной схемы расщепления и покоординатной прогонки. Так как в модели учитываются физические и химические процессы с разными характерными скоростями, наиболее удачным оказался алгоритм с переменным шагом по времени, адаптированным к скорости изменения максимальной температуры.

В расчетах принято:

$$R = 3-5 \text{ мм } (0{,}3-0{,}5 \text{ см}); \quad L = 0{,}8-9{,}1 \text{ мм } (0{,}08-0{,}91 \text{ см});$$

$$\rho = 1{,}84\xi + 1{,}48(1-\xi) \text{ г/см}^3; \quad c = 1{,}2 \text{ Дж/(г·К)}; \ \lambda = 1{,}7\cdot 10^{-3} \text{ Дж/(см·с·К)};$$

$$Q_{\text{ph}} = \frac{9849}{156}\xi + \frac{15012}{164}(1-\xi) \text{ Дж/см}^3;$$

$$F(t) = \begin{cases} 1, t \le t_i, \\ 0, t > t_i, \end{cases}$$

где t_i – время действия импульса.

Получение точных численных результатов затруднено отсутствием или неудовлетворительной точностью данных о свойствах веществ. В особенности это относится к параметрам реакций. В расчетах принято

$$E_1 = 112\cdot 10^3; \quad E_2 = 75\cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$Q_1 = 10^3; \quad Q_2 = -250 \text{ Дж/см}^3.$$

Типичная для данной модели динамика изменения температуры показана на рис. 2. На зависимости температуры от времени можно выделить несколько характерных участков. В области температур от T_S до T_L на кривой температуры имеется «плато», связанное с затратами тепла на плавление (рис. 2, *а*). В этом интервале температуры доля жидкой фазы меняется непрерывно

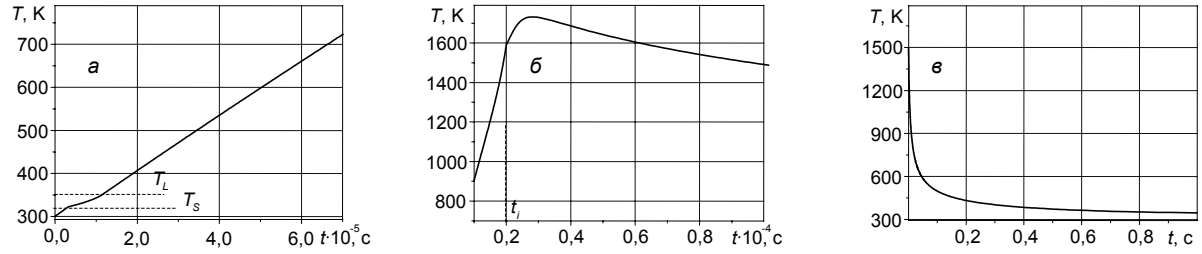


Рис. 2. Зависимость температуры от времени в точке $r = 0, z = 0$; $\sigma = 500$ см$^{-1}$; $t_i = 2\cdot 10^{-4}$ с; $q_0 = 6\cdot 10^7$ Дж/(см^2·с)

(рис. 3, *а*). После того как плавление в этом месте закончится, продолжается практически линейный рост температуры. При накоплении жидкой фазы появляются условия для инициирования реакций разложения, одна из которых сопровождается выделением тепла, другая – поглощением. Динамика изменения степени превращения для реакций показана на рис. 3, *б*. После отключения внешнего источника рост температуры сначала замедляется (рис. 2, *б*), чему соответствует угловая точка на кривой температуры. В зависимости от параметров угловая точка в момент t_i выражена либо отчетливо (если реакции еще практически не идут или тормозятся вследствие недостаточности запаса тепла в прогретом слое), либо слабо, если реакции продолжаются. Затем вследствие исчерпания реагентов в окрестности $r = 0, \ z = 0$ температура начинает медленно уменьшаться. Ма-

лая скорость уменьшения температуры связана, с одной стороны, с тем, что продолжается реакция в соседних областях, а, с другой стороны, есть следствие низкой теплопроводности вещества. Динамика процесса разложения компонентов показана на рис. 3, *б*, т.е. активное разложение происходит на второй стадии. Далее идет медленное уменьшение температуры (рис. 2, *в*). Если характерное время первой стадии порядка 10^{-5} с, второй – 10^{-4}–10^{-3} с, то последняя стадия длится много дольше, чем нагрев. Начало координат на рис. 2, *в* соответствует моменту времени $t = 10^{-2}$ с.

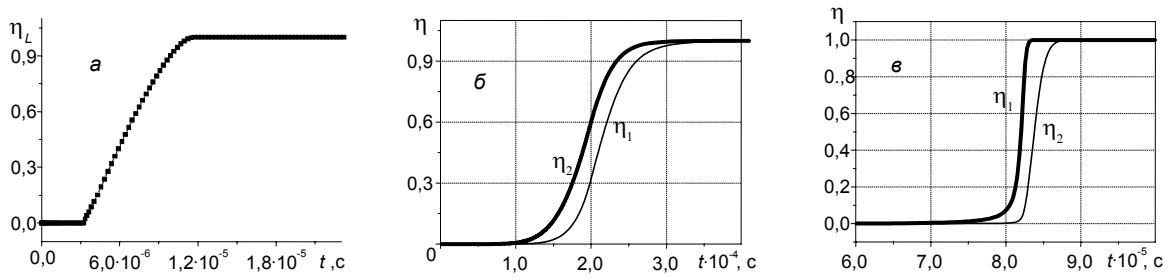


Рис. 3. Динамика процессов плавления (*а*) и разложения (*б*, *в*) в точке с координатами $r = 0,\ z = 0$: *б* – без учета давления; *в* – с учетом давления

Каждой стадии процесса соответствует разный характер пространственных распределений температуры, доли жидкой фазы и степеней превращения. Для некоторых моментов времени поле температуры показано на рис. 4. На первой стадии (рис. 4, *а*) нагрев идет в области действия лазерного луча; на второй (рис. 4, *б*) – сопровождается суммарным тепловыделением в реакциях или есть следствие только химического нагрева на фоне созданного за время действия импульса запаса тепла; на третьей стадии (рис. 4, *в*) становится заметным расширение области прогрева за счет теплопроводности, однако влияние условий на боковых поверхностях образца на любой стадии исключено.

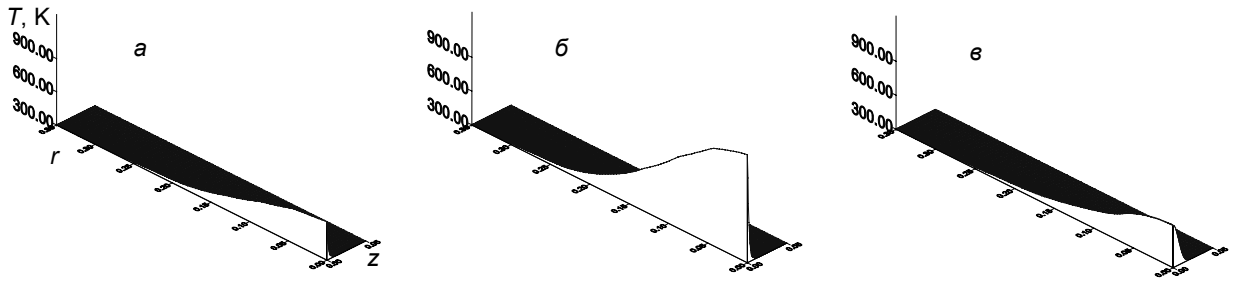


Рис. 4. Распределение температуры в различные моменты времени, соответствующие различным стадиям развития процесса: *а* – $t = 5{,}81 \cdot 10^{-5}$; *б* – $t = 1{,}59 \cdot 10^{-4}$; *в* – $t = 2{,}99 \cdot 10^{-2}$

Расчеты показали, что после отключения внешнего источника некоторое время продолжается увеличение области, занятой жидкой фазой, в которой продолжается разложение. Характерные скорости реакций много меньше скоростей нагрева, но выше скоростей охлаждения. Можно предполагать, что в реальных условиях на динамику процесса оказывают влияние давление в зоне прогрева и реакции, а также механические напряжения в окружающем веществе, что требует специального исследования.

Возможность ускорения реакции за счет локального повышения давления

Для того чтобы найти распределение механических напряжений в образце в общем случае, требуется решать более сложную задачу. Пренебрегая динамическими эффектами, связанными с распространением волн возмущений, можно ограничиться задачей о механическом равновесии, учитывая изменение механических свойств и фазовое состояние вещества. Самый простой вариант учета изменения давления и его влияния на скорость реакции заключается в следующем. В первом приближении примем

$$\frac{d\eta_j}{dt} = k_j \varphi_j\left(\eta_j\right)\exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right)\eta_L\left(\frac{p_h}{p_0}\right)^u, \quad j = 1,2,$$

где p_h – неравновесное давление, зависящее от температуры и степеней превращения компонентов в соответствии с неравновесным уравнением состояния:

$$dp_h = K_T\left[\alpha_T dT + \alpha_1 d\eta_1 + \alpha_2 d\eta_2\right],$$

где K_T – изотермический объемный модуль; α_T – коэффициент теплового расширения; α_1, α_2 – коэффициенты концентрационного расширения, отражающие различие удельных объемов продуктов реакции и реагентов, найденных для стандартных условий.

Полагая, что свойства постоянны, найдем

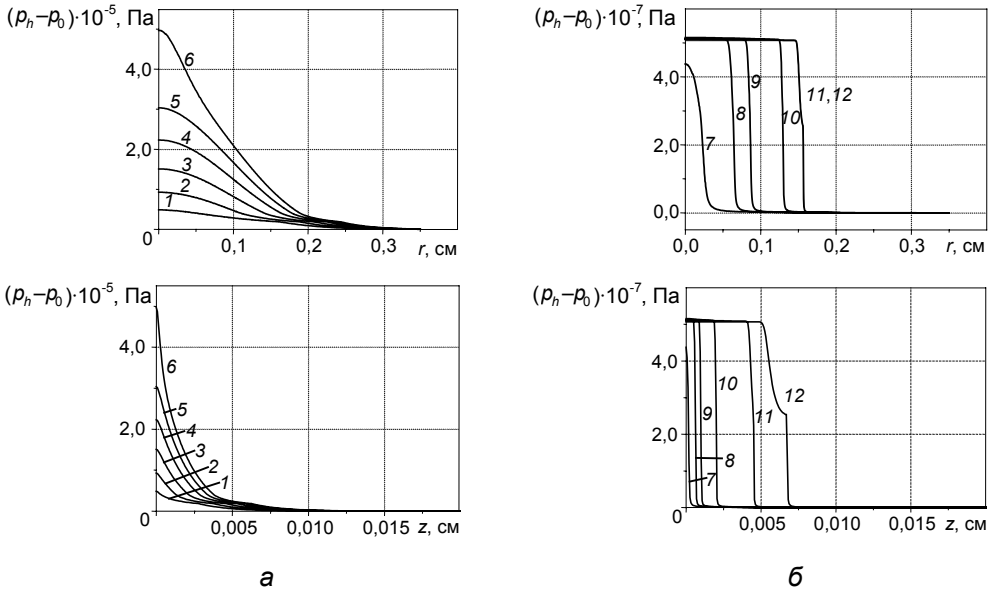
$$p_h - p_0 = K_T\left[\alpha_T\left(T - T_0\right) + \alpha_1\eta_1 + \alpha_2\eta_2\right].$$

Естественно ожидать, что давление, рассчитанное по этой формуле, будет завышенным.

Для проверки возможностей дополненной модели примем:

$$K_T = 8{,}44\cdot10^7 \text{ Н/м}^2;\ \alpha_T = 10^{-5}K^{-1};\alpha_1 = \alpha_2 = 0{,}3;\ p_0 = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па} = 10^5 \text{ Н/м}^2.$$

Расчеты показывают, что вследствие роста давления скорость реакции резко возрастает. Если без учета давления в центре пятна нагрева реакция завершалась за времена порядка $(1–3)\cdot10^{-4}$ с, то при учете давления это время уменьшается практически на порядок (см. рис. 3, *б* и *в*). Реакция продолжается активно и при остывании. Пока существует жидкая фаза, реакция идет с конечной скоростью, что непосредственно связано с влиянием давления. Если отказаться от предположения, что реакция происходит только в жидкой фазе, наблюдается взрывное развитие процесса. В эволюции давления, которое оказывается весьма высоким (что, возможно, должно привести к разрушению вещества), можно выделить два периода (рис. 5). Сначала давление растет только вследствие нагрева, т.е. вследствие появления градиента температуры (рис. 5, *а*). Затем, когда начинаются реакции разложения, давление увеличивается на два порядка (рис. 5, *б*). Область повышенного давления эволюционирует вместе с зоной химического превращения, что на рисунках не показано.



а *б*

Рис. 5. Распределение давления в различные моменты времени вдоль радиуса (верхняя строка) и по толщине образца (нижняя строка) $t =$ $1{,}28\cdot10^{-5}$ (кр. *1*); $2{,}08\cdot10^{-5}$ (кр. *2*); $3{,}15\cdot10^{-5}$ (кр. *3*); $4{,}48\cdot10^{-5}$ (кр. *4*); $5{,}81\cdot10^{-5}$ (кр. *5*); $7{,}14\cdot10^{-5}$ (кр. *6*); $8{,}47\cdot10^{-5}$ (кр. *7*); $1{,}01\cdot10^{-4}$ (кр. *8*); $1{,}082\cdot10^{-4}$ (кр. *9*); $1{,}856\cdot10^{-4}$ (кр. *10*); $6{,}34\cdot10^{-3}$ (кр. *11*); 0,585 с (кр. *12*)

Заключение

Таким образом, в работе предложена модель нагрева двухкомпонентного энергетического материала лазерным импульсом малой длительности, учитывающая поглощение излучения в объеме, кинетику плавления в соответствии с теорией двухфазной зоны; различный характер разложения компонентов. Установлено, что вследствие различия характерных времен разных физических явлений процесс нагрева включает три основных стадии: быстрый нагрев с плавлением, нагрев с последующим отключением внешнего источника, сопровождаемые реакциями разложения; остывание с длительно существующей областью, занятой жидкой фазой. Показано, что рост давления в зоне реакции и прогрева, связанный с высокими температурными градиентами и изменением свойств веществ в ходе реакции, может приводить к существенному ускорению процесса разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hagan J.T. and Chaudhri M.M. // J. Mater. Sci. – 1981. – V. 16. – No. 9. – P. 2457–2466.
2. Карабанов Ю.Ф., Боболев В.К. // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 256. – № 5. – С. 1152–1154.
3. Илюшин М.А., Угрюмов И.А., Козлов А.С. и др. // Химическая физика. – 2005. – Т. 24. – № 10. – С. 49–56.
4. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Ципилев В.П. // ФГВ. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 106–119.
5. Зарко В.Е., Симоненко В.Н., Калмыков П.И. и др. // ФГВ. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 131–134.
6. Буркина Р.С., Медведев В.В., Хренова О.В. // ФГВ. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 71–81.
7. Zarko V.E., Kvasov A.A., Simonenko V.N., et al. // Energetic Materials – Modelling, Simulation and Characterisation of Pyrotechnics, Propellants and Explosives. 2011, Karlsruhe, Federal Republic of Germany. – P. 23-1 – 23-11.
8. Дик И.Г., Князева А.Г. Приближенный расчет характеристик зажигания в условиях сопряженного теплообмена. – Деп. в ВИНИТИ, № 6441-В 89. – 26 с.
9. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. – М.: Металлургия, 1987. – 223 с.

*Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
**Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: anna@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 24.05.13.

Князева Анна Георгиевна, д.ф.-м.н., профессор ИФВТ ТПУ, гл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, профессор ТГУ;
Зарко Владимир Егорович, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией.